



(11) (21) (C) **2,117,158**
(22) 1994/03/07
(43) 1995/09/08
(45) 1999/02/16

(72) Schulz, Robert, CA
(72) Strom-Olsen, John, CA
(72) Zaluski, Leszek, CA
(73) HYDRO-QUÉBEC, CA
(73) MCGILL UNIVERSITY, CA

(51) Int.Cl.⁶ C22C 1/04, B01J 23/89, C01B 6/24, B01J 20/04, C22C 19/03,
B22F 9/02, B22F 1/00

(54) **NICKEL-BASED NANOCRISTALLINE ALLOYS AND THEIR
USE FOR THE TRANSPORT AND STORING OF HYDROGEN**
(54) **ALLIAGES NANOCRISTALLINS A BASE DE NICKEL ET
USAGE DE CEUX-CI POUR LE TRANSPORT ET LE
STOCKAGE DE L'HYDROGENE**

(57) L'invention vise une poudre d'un alliage de Ni avec un autre métal choisi dans le groupe constitué par Mg, La, Be et Li, laquelle se présente sous la forme d'agglomérats de cristallites de taille inférieure à 100 nm et dont la structure cristalline permet une absorption d'hydrogène. La poudre en question qui est de préférence obtenue par broyage mécanique peut être constituée de cristallites de LaNi_5 ou de cristallites d'alliages à base de Ni et de Be ou de Li ayant une taille inférieure à 100 nm. Préférentiellement, cette poudre est constituée de cristallites de formule $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}$ (x étant compris entre -0,3 et +0,3), ces cristallites ayant une taille inférieure à 100 nm et de préférence inférieure à 30 nm. L'invention vise également l'usage de cette poudre nanocristalline pour le stockage et/ou le transport de l'hydrogène. Il a en effet été découvert que ces poudres nanocristallines à base de nickel ne requiert aucun, sinon un simple traitement d'activation à basse température. Il a également été découvert que la cinétique d'absorption et de diffusion de l'hydrogène est beaucoup plus rapide. Ceci peut notamment s'expliquer par le fait que la poudre nanocristalline possède une très grande quantité de joints de grain.

(57) This invention involves a powdered alloy of Ni and another metal (either Mg, La, Be or Li), in the form of agglomerates of crystallites that are less than 100 nm in size and whose crystal structure allows for the absorption of hydrogen. The powder in question, which is preferably produced by mechanical grinding, may be comprised of crystallites of LaNi_5 or crystallites of Ni and Be- or Ni and Li-based alloys that are less than 100 nm in size. It is preferable that this powder be comprised of crystallites of the formula $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}$ (where x is between -0.3 and +0.3), which are less than 100 nm in size, and preferably less than 30 nm. The invention also involves the use of this nanocrystalline powder for storing and/or transporting hydrogen. It has been discovered that these nickel-based nanocrystalline powders require little or no low-temperature activation. It has also been discovered that the absorption and diffusion kinetics of hydrogen are much more rapid. This can be explained by the fact that the nanocrystalline powder has a very large number of grain boundaries.



**ALLIAGES NANOCRISTALLINS À BASE DE NICKEL ET USAGE DE
CEUX-CI POUR LE TRANSPORT ET LE STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE**

ARRIÈRE PLAN TECHNIQUE DE L'INVENTION

5 **a) Domaine technique de l'invention**

La présente invention a pour objet de nouveaux alliages à base de nickel ci-après appelés "alliages nanocristallins", lesquels se distinguent des alliages de même composition actuellement connus en ce qu'ils présentent sous la forme d'une poudre de cristallites de taille inférieure à 100 nm et dont la structure cristalline
10 permet l'absorption d'hydrogène.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de ces nouveaux alliages nanocristallins et leur usage pour le stockage et/ou le transport de l'hydrogène.

15 **b) Brève description de l'art antérieur**

Il est connu que de nombreux alliages métalliques sont capables d'absorber l'hydrogène de façon réversible. À titre d'alliages capables ainsi de former des hydrides, on peut notamment citer les alliages suivants: FeTi, LaNi₅ et Mg₂Ni.

De par leur capacité d'absorption de l'hydrogène, ces alliages sont
20 avantageusement utilisables sous forme de poudre pour le stockage de l'hydrogène. Ils offrent en effet les avantages suivants:

(1) une très grande capacité de stockage de l'hydrogène, qui est même supérieure à celle de l'hydrogène liquide, puisque la densité volumique d'hydrogène dans ces alliages est supérieure à celle de l'hydrogène liquide à cause
25 des liaisons hydrogène-métal qui font que la distance entre les atomes d'hydrogène dans l'alliage est inférieure à celle existant entre les atomes d'hydrogène liquide;

(2) une réversibilité totale du mécanisme de formation de l'hydride;

(3) une libération endothermique de l'hydrogène hors de l'alliage, ceci réduisant au maximum les problèmes de sécurité; et

30 (4) la non-nécessité d'une technologie de pointe pour obtenir le transfert d'hydrogène dans ou hors de l'alliage.

Malgré ces avantages, les alliages traditionnels connus comme étant

capables d'absorber l'hydrogène de façon réversible, n'ont jamais été utilisés à l'échelle industrielle, à cause des principales difficultés suivantes.

(1) Tout d'abord, certains alliages comme Mg_2Ni , ne sont pas faciles à préparer dans la mesure où le diagramme de phase des métaux qui les constituent ne permet pas de les obtenir directement, par simple refroidissement d'un mélange fondu des métaux les constituant, en proportions voulues.

10 (2) D'autre part, les alliages en question ne sont efficaces pour le stockage d'hydrogène que s'ils se présentent sous une forme cristalline. Il convient donc de les convertir sous cette forme s'ils sont amorphes, puis de les activer. Ceci exige des recuits sous vide ou sous forte pression d'hydrogène, effectués à plusieurs reprises jusqu'à ce que les caractéristiques d'absorption et de désorption voulues soient atteintes.

20 (3) En outre, sous l'effet du cycle absorption-désorption de l'hydrogène, les alliages cristallins conventionnels se fragmentent en petits morceaux et perdent leur intégrité structurale. Une détérioration de la cinétique d'absorption d'hydrogène et des problèmes de transfert de chaleur s'en suivent.

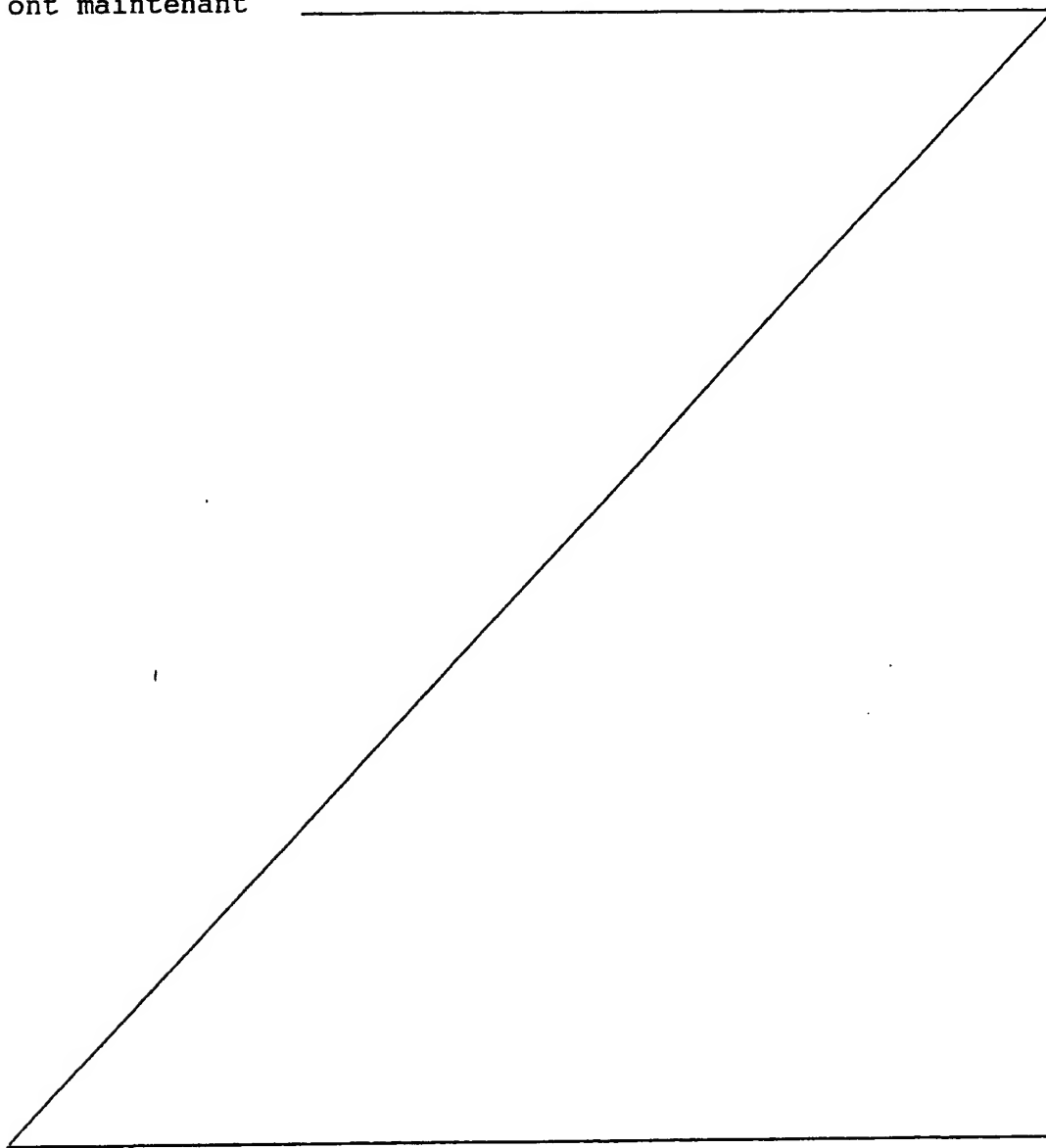
(4) Enfin, à cause des oxydes en surface, les alliages conventionnels même sous forme cristalline, ont besoin d'être activés avant de pouvoir absorber de l'hydrogène. Le traitement d'activation consiste à chauffer plusieurs fois à haute température l'alliage sous forte pression d'hydrogène. Ce traitement doit être répété chaque fois que le matériau est exposé à l'air.

30 Dans le cadre d'études effectuées au cours des deux dernières années sur l'alliage de $FeTi$ et sur sa capacité d'absorber de façon réversible l'hydrogène, les présents inventeurs ont découvert qu'en broyant intensément pendant plusieurs heures sous atmosphère inerte une poudre de $FeTi$ ou un mélange de poudres de Fe et de Ti utilisées en proportions adéquates, il est possible d'obtenir directement une poudre

cristalline de FeTi dont la taille des cristaux est inférieure à 100 nm.

Les présents inventeurs ont également découvert que cette poudre nanocristalline de FeTi est utilisable comme milieu absorbant pour le stockage de l'hydrogène sans nécessiter un traitement d'activation, contrairement aux poudres polycristallines de FeTi.

Poursuivant leurs recherches, les présents inventeurs ont maintenant



découvert de façon tout à fait surprenante, qu'il est également possible d'obtenir directement sous forme nanocristalline, divers alliages à base de nickel, dont notamment les alliages Mg_2Ni et $LaNi_5$ connus pour absorber l'hydrogène, si l'on procède à un broyage intense d'une poudre de l'alliage en question ou d'un
5 mélange approprié de poudres des métaux formant l'alliage pendant plusieurs heures.

Ceci est *a priori* surprenant dans la mesure où, d'une part, la synthèse de n'importe quel alliage ou composé intermétallique par broyage n'est pas toujours possible et où, d'autre part, une telle synthèse lorsqu'elle est possible, conduit
10 souvent à un alliage se présentant sous une forme amorphe plutôt que cristalline.

Il a également été découvert que si le broyage est effectué de façon suffisante pour réduire la taille des cristallites à quelques nanomètres, la poudre nanocristalline de Mg_2Ni , de $LaNi_5$ ou de tout autre alliage obtenu à base de nickel ayant une structure cristalline capable d'absorber l'hydrogène, peut ensuite servir
15 telle quelle comme milieu absorbant pour emmagasiner de l'hydrogène sous forme d'hydruire, sans nécessiter un traitement d'activation.

OBJETS ET RÉSUMÉ DE L'INVENTION

La présente invention a donc pour premier objet une poudre d'un
20 alliage de Ni avec un autre métal choisi dans le groupe constitué par Mg, La, Be et Li, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'agglomérats de cristallites de taille inférieure à 100 nm et dont la structure cristalline permet une absorption d'hydrogène.

La poudre en question peut être constituée de cristallites de $LaNi_5$ de
25 granulométrie inférieure à 100 nm, ou de cristallites d'alliages à base de Ni et de Be ou de Li ayant une taille inférieure à 100 nm et une structure cristalline leur permettant d'absorber l'hydrogène.

Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de l'invention, lequel constitue en lui-même un autre objet de ladite invention, la poudre en
30 question est constituée de cristallites de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ (x étant compris entre -0,3 et 0,3), lesdits cristallites ayant une taille inférieure à 100 nm et de préférence inférieure à 30 nm.

L'invention a en outre pour objet l'usage de la poudre nanocristalline dont la structure est ci-dessus définie, pour le stockage et/ou le transport de l'hydrogène. Il a en effet été découvert que ces poudres nanocristallines à base de nickel, tout comme celle à base de fer et titane, ne requièrent aucun, sinon un
5 simple traitement d'activation à basse température. Il a également été découvert que la cinétique d'absorption et de diffusion de l'hydrogène est beaucoup plus rapide. Ceci peut notamment s'expliquer par le fait que la poudre nanocristalline possède une très grande quantité de joints de grain.

L'invention a enfin pour objet un procédé pour préparer la poudre
10 nanocristalline ci-dessus mentionnée, lequel consiste à soit broyer intensément une poudre de l'alliage choisi jusqu'à ce que la taille des cristaux de celle-ci atteigne la valeur voulue, soit broyer intensément un mélange de poudres choisies en proportions adéquates pour obtenir l'alliage désiré, ce broyage permettant à la fois la préparation par voie mécanique de cristallites de l'alliage désiré à partir des
15 poudres de Ni et de l'autre métal, et la réduction de la taille de ces cristallites à la valeur voulue. Ce procédé a le grand avantage d'être très simple et de pouvoir être mis en oeuvre à température ambiante et sous simple pression atmosphérique. Il est toutefois nécessaire que le broyage soit fait sous atmosphère inerte pour éviter une oxydation de l'alliage formé.

20 Selon un mode préféré de réalisation, on peut ajouter au début du broyage au moins un autre métal dont la présence n'affecte pas la structure cristalline de l'alliage intermétallique obtenu, cet autre métal pouvant être du fer, de l'aluminium, du cobalt, du zinc, du lanthane, du palladium ou de préférence du cuivre.

25 Selon un autre mode préféré de l'invention, une fois le broyage effectué et les cristallites obtenues, on peut ajouter à ceux-ci une poudre d'un matériau connu pour catalyser la dissociation de la molécule d'hydrogène, puis alors procéder à un broyage additionnel plus court de façon à appliquer des petites particules de ce matériau catalyseur sur au moins une partie de la surface des
30 cristallites. Le matériau en question peut être du palladium, du platine, de l'irridium ou rhodium. C'est de préférence du palladium.

L'invention et ses divers avantages seront mieux compris à la lecture

de la description plus détaillée mais non limitative qui va suivre, faite en se référant aux dessins annexés.

BREVE PRÉSENTATION DES DESSINS

La figure 1 est un graphique donnant la valeur des taux d'absorption d'hydrogène (exprimés en nombre x d'atomes d'hydrogène absorbés de formule Mg_2NiH_x en fonction du temps) à 573°K sous une pression de 7 bars lors de la seconde d'hydrogénation d'un alliage nanocristallin de Mg_2Ni (■) et
10 lors d'une hydrogénation d'un alliage polycristallin de Mg_2Ni après un cycle de 10 activations (●).

La figure 2 est un graphique analogue à celui de la figure 1, donnant la valeur des taux d'absorption d'hydrogène mesurés à 473°K sous une pression de 15 bars, pour un alliage nanocristallin de Mg_2Ni (o) et un alliage polycristallin de Mg_2Ni (●).

La figure 3 est une représentation des spectres de diffraction aux rayons X d'un mélange de Mg-Ni (a) à l'état initial (mélange de poudres pures de Mg et de Ni avant
20 broyage), (b) après 26 h de broyage et (c) après 66 h de broyage.

La figure 4 est un graphique donnant la valeur des taux d'absorption d'hydrogène mesuré à 473° K sous une pression de 15 bars, pour un alliage nanocristallin de Mg_2Ni (o) et pour ce même alliage après le broyage additionnel de l'alliage avec du Pd (▲, ■).

La figure 5 est une représentation des courbes isothermes de "pression-concentration" d'hydrogène mesurés à 573° K durant l'absorption (a) d'un alliage nanocristallin de
30 Mg_2Ni et (b) d'un composé intermétallique nanocristallin de $Mg_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}$.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Tel que précédemment indiqué, l'invention a pour objet des poudres d'alliage de Ni avec un autre métal choisi parmi Mg, La, Be et Li, lesquelles se présentent sous forme de

cristallites dont la taille est inférieure à 100 nm et dont la structure cristalline permet une absorption d'hydrogène.

Selon l'invention, il est essentiel que la poudre en question se présente sous une forme cristalline. Il est en effet connu et a été confirmé par les essais effectués par les inventeurs, que ces mêmes alliages sous forme amorphe ne sont efficaces pour le stockage d'hydrogène.

10 Selon l'invention, il est également essentiel que la poudre d'alliage ait une taille de cristallite inférieure à 100 nm, cette taille dans le cas de l'alliage $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ étant de préférence inférieure à 30 nm. À l'appui de cette affirmation, on peut se référer à la figure 1. Celle-ci montre qu'un alliage nanocristallin de formule Mg_2Ni selon l'invention dont les cristallites ont une taille comprise entre 20 et 30 nm absorbe beaucoup plus rapidement l'hydrogène qu'un alliage similaire mais polycristallin, et ce malgré que cet alliage polycristallin ait été longuement activé. On peut aussi se
20 référer à la figure 2 qui montre qu'un alliage polycristallin de Mg_2Ni non activé n'absorbe pratiquement pas d'hydrogène, à comparer à l'alliage nanocristallin de Mg_2Ni selon l'invention.

Ces deux figures montrent donc que les alliages selon l'invention sont non seulement plus efficaces pour absorber l'hydrogène que les alliages polycristallins similaires, mais qu'en outre ils ne nécessitent aucune des activations normalement requises pour éliminer la couche externe d'oxydes qui réduit la cinétique d'absorption de l'alliage.

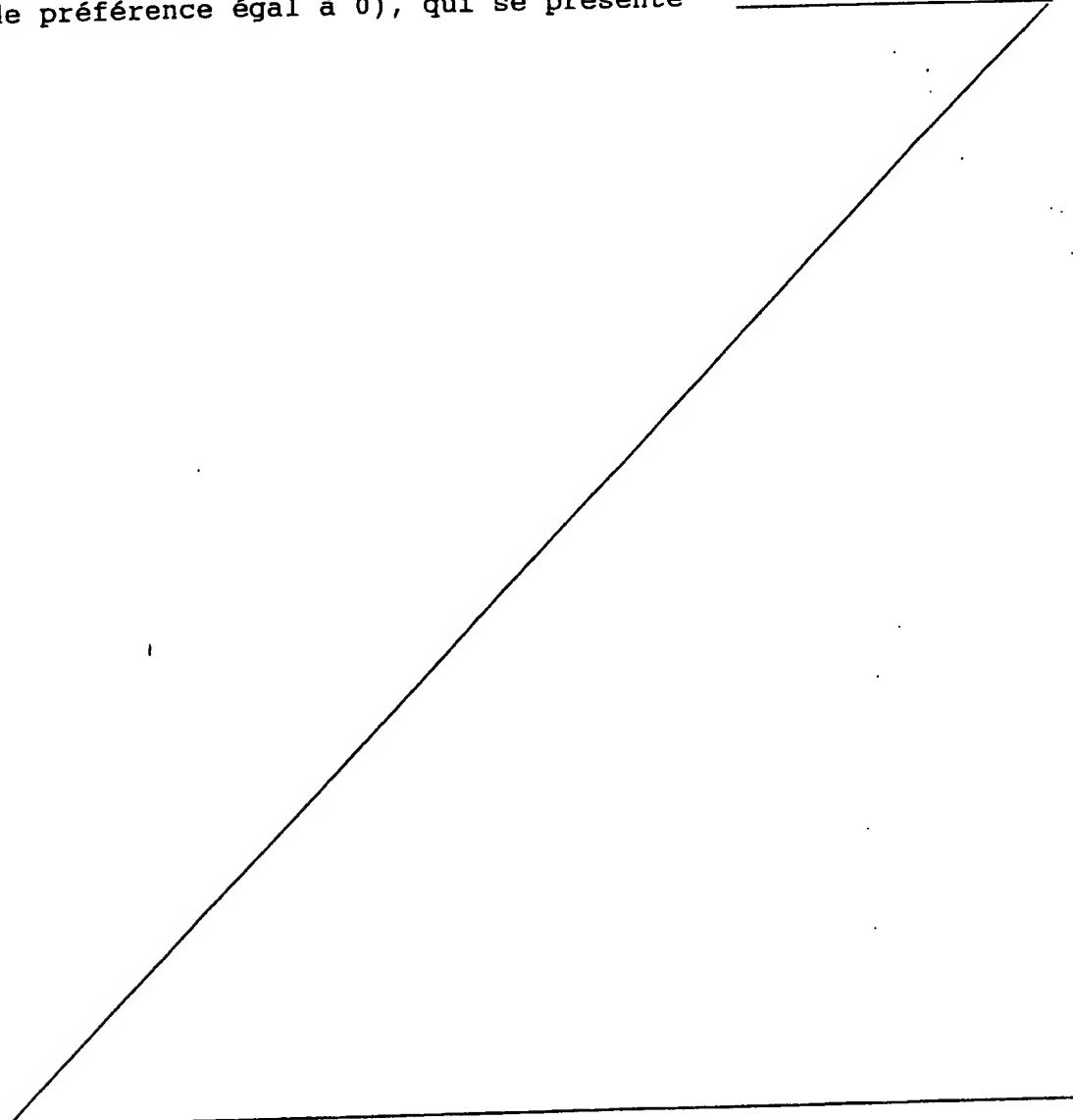
On peut tentativement expliquer cette efficacité à la finesse de la structure cristalline et à la non-homogénéité chimique de la surface des cristallites. De par leur taille
30 inférieure à 100 nm, ces cristallites présente en surface des petits amalgames de Ni pur avec d'autres petits amalgames d'oxydes tels que MgO dans le cas de l'alliage de Mg_2Ni . Ces petits amalgames de Ni pur facilitent la dissociation de l'hydrogène adsorbé en surface du cristallite et de là, l'absorption des atomes d'hydrogène dans la structure cristalline de l'alliage. On peut également expliquer cette



efficacité à la présence d'un grand nombre de joints de grains et de défauts de surface qui permettent à l'hydrogène de pénétrer dans la structure malgré la couche passivante.

Selon l'invention, il est enfin essentiel que la poudre d'alliage ait une structure cristalline permettant une absorption de l'hydrogène, cette propriété étant la principale utilité recherchée dans le cadre de la présente invention.

10 Un alliage qui répond à cette exigence est celui de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ (x étant compris entre -0,3 et 0,3 et étant de préférence égal à 0), qui se présente



sous une forme cristalline hexagonale complexe (18 atomes par cellule unitaire). Un autre alliage qui répond à cette exigence est celui de formule LaNi_5 .

Le tableau suivant montre la capacité d'absorption et, de là, la capacité de stockage de l'hydrogène de divers alliages.

5

10

15

mode de stockage	densité du matériau (g/l)	densité volumique (nombre atomes d'hydrogène par $\text{ml} \times 10^{-22}$)	densité massique (% poids H_2)
H_2 gazeux à 200 atm	1.64×10^{-4}	0.98	100
H_2 liquide	0.071	4.2	100
$\text{FeTiH}_{1.93}$	5.47	6.0	1.8
$\text{LaNi}_5\text{H}_{6.7}$	8.25	7.58	1.5
Mg_2NiH_4	2.6	5.9	3.8
carbone	0.32	0.7	4

Dans le tableau ci-dessus, il convient de préciser que les hydrures lorsqu'ils se présentent sous forme de poudre sont susceptibles de contenir un certain pourcentage de vide pouvant atteindre 50%. Dans un tel cas, la densité volumique serait réduite d'autant. Il convient aussi de préciser que la densité massique ne tient pas compte du contenant. Si on en tenait compte, la capacité par unité de masse du Mg_2NiH_4 serait comparable à celui de l'hydrogène liquide.

Comme on peut le constater au vu de ce tableau, la capacité d'absorption et donc de stockage d'hydrogène de l'alliage Mg_2Ni est sensiblement égale à celle de l'alliage FeTi , et est très supérieure à celle de l'hydrogène gazeux ou liquide (voir la valeur des densités volumiques). En pratique, ceci signifie qu'on peut stocker beaucoup plus d'hydrogène en l'absorbant dans un volume donné d'alliage qu'en le stockant sous forme gazeuse ou liquide.

Comme on peut également le constater, l'alliage Mg_2Ni est plus intéressant d'un point de vue pratique que l'alliage FeTi dans la mesure où sa densité et donc son poids par unité de volume sont très inférieurs.

L'alliage LaNi_5 est également intéressant, dans la mesure où sa capacité de stockage de l'hydrogène est très supérieure à celle des alliages FeTi ou Mg_2Ni . Toutefois, la densité volumique de cet alliage est très élevée, ce qui le rend moins pratique en usage.

5 Dans le cadre de la présente invention, d'autres alliages de nickel capables d'absorber l'hydrogène sont possibles, dans lesquels l'autre élément métallique de l'alliage est un métal très léger, comme le lithium ou le béryllium. L'utilisation de tels éléments beaucoup plus légers a le grand avantage de réduire en autant la densité volumique de l'alliage et de rendre plus intéressant d'un point
10 de vue pratique.

L'invention couvre donc également les alliages nanocristallins de nickel avec le lithium ou le béryllium, qui sont capables d'absorber l'hydrogène.

Les alliages nanocristallins selon l'invention peuvent être préparés directement à partir des alliages polycristallins correspondants. Il suffit alors de leur
15 faire subir un broyage intense pour réduire la taille des cristallites à la valeur voulue.

Selon un mode tout particulièrement préféré de l'invention, les alliages nanocristallins selon l'invention peuvent être également préparés directement à partir de poudres des éléments métalliques qui les composent. Cette préparation directe peut s'effectuer de façon très simple, par simple broyage effectué à température et
20 pression ambiantes sous atmosphère inerte, d'un mélange de poudre de Ni avec de la poudre de l'autre métal de l'alliage en proportions adéquatement choisies. Ceci permet d'obtenir l'alliage voulu. Pour être efficace, ce broyage se doit d'être intense. Il permet alors non seulement la préparation par voie mécanique de cristallites de l'alliage à partir des poudres de Ni et de l'autre métal, mais également la réduction
25 de la taille de ces cristallites à la valeur voulue.

D'un point de vue pratique, ce broyage intense peut être effectué dans un broyeur à billes avec ou sans mouvement planétaire du plateau. À titre d'exemples de tels broyeurs, on peut nommer ceux commercialisés sous les marques de commerce SPEX 8000 ou FRITCH.

30 Selon l'invention, il a été découvert qu'un tel broyage intense de poudres de métal effectué sous atmosphère inerte (argon par exemple) "force" une réaction entre les métaux en même temps que les poudres sont broyées, et conduit

à la formation de cristallites de l'alliage désiré. Ceci, d'un point de vue pratique, est extrêmement intéressant puisque cela permet la synthèse directe d'alliages, comme par exemple Mg_2Ni , que l'on ne peut que très difficilement obtenir par simple fusion et refroidissement.

10 Le fait qu'un composé intermétallique comme Mg_2Ni , soit directement synthétisable sous forme cristalline de cette façon n'était pas du tout évident avant que la présente invention ne soit réalisée. On comprendra en effet que, dans de nombreux cas, un tel broyage conduit soit à un mélange de plusieurs composés, soit à un alliage amorphe et qu'en outre, rien ne laissait suspecter d'un alliage comme Mg_2Ni ayant une structure cristalline hexagonale complexe (18 atomes par cellule) pouvait être ainsi synthétisée, comme ce fut le cas pour l'alliage $FeTi$ qui a une structure cristalline cubique centrée beaucoup plus simple.

20 En pratique, le broyage peut prendre plusieurs heures. La figure 3 montre à l'aide de spectre de diffraction aux rayons X, le mécanisme de synthèse. Au début du broyage [voir spectre (a)], chaque métal montre ses propres pics de diffraction (■ pour Mg et ● pour Ni). Après 26 heures de broyage [voir spectre (b)], les pics des métaux purs sont pratiquement éliminés et ceux de l'alliage apparaissent. Après 66 heures de broyage [voir spectre (c)], seuls les pics de l'alliage Mg_2Ni sont visibles (▲). Il y a donc bel et bien synthèse de l'alliage par simple broyage mécanique. Dans ce cas, les cristallites obtenues avaient une taille de 20 à 30 nm.

30 Ce procédé de synthèse directe par simple broyage a de nombreux avantages:

- 1- il est simple, peu coûteux et versatile;
- 2- il peut s'appliquer à grande échelle;
- 3- il permet de synthétiser des alliages qui sont difficiles à fabriquer par métallurgie conventionnelle (comme Mg_2Ni);
- 4- les caractéristiques de l'alliage comme

matériaux absorbant d'hydrogène (température et pression d'absorption d'hydrogène) peuvent être modifiées facilement en changeant la composition du mélange à broyer; et

5- un revêtement protecteur et perméable à l'hydrogène (comme par exemple Pd) peut être aisément appliqué aux poudres par un broyage subséquent.

10 Selon l'invention, ce procédé de synthèse peut s'appliquer à tous les matériaux conventionnels de stockage de l'hydrogène (FeTi, Mg₂Ni, LaNi₅...) pour améliorer leurs propriétés. Ce procédé peut également être utilisé pour synthétiser de nouveaux alliages plus légers (par exemple à base de Be et Li).

Tel que précédemment indiqué, les alliages nanocristallins selon l'invention sont essentiellement destinés à être utilisés avantageusement pour stocker et transporter de l'hydrogène pour une utilisation éventuelle comme combustible.

20 Il est connu que ces besoins pour le stockage et le transport de l'hydrogène vont aller en grandissant avec l'utilisation accrue de ce dernier comme combustible. Par exemple, au dernier salon de l'automobile, la société MAZDA a présenté une voiture à l'hydrogène. Il y a donc un besoin pressant dans ce domaine, et ce non seulement dans l'automobile mais pour de nombreuses autres applications.

Les seuls modes de stockage et de transport de l'hydrogène qui sont actuellement utilisés à grande échelle sont:

- sous forme gazeuse dans des cylindres sous pression, ou
- sous forme liquide dans des contenants cryogéniques.

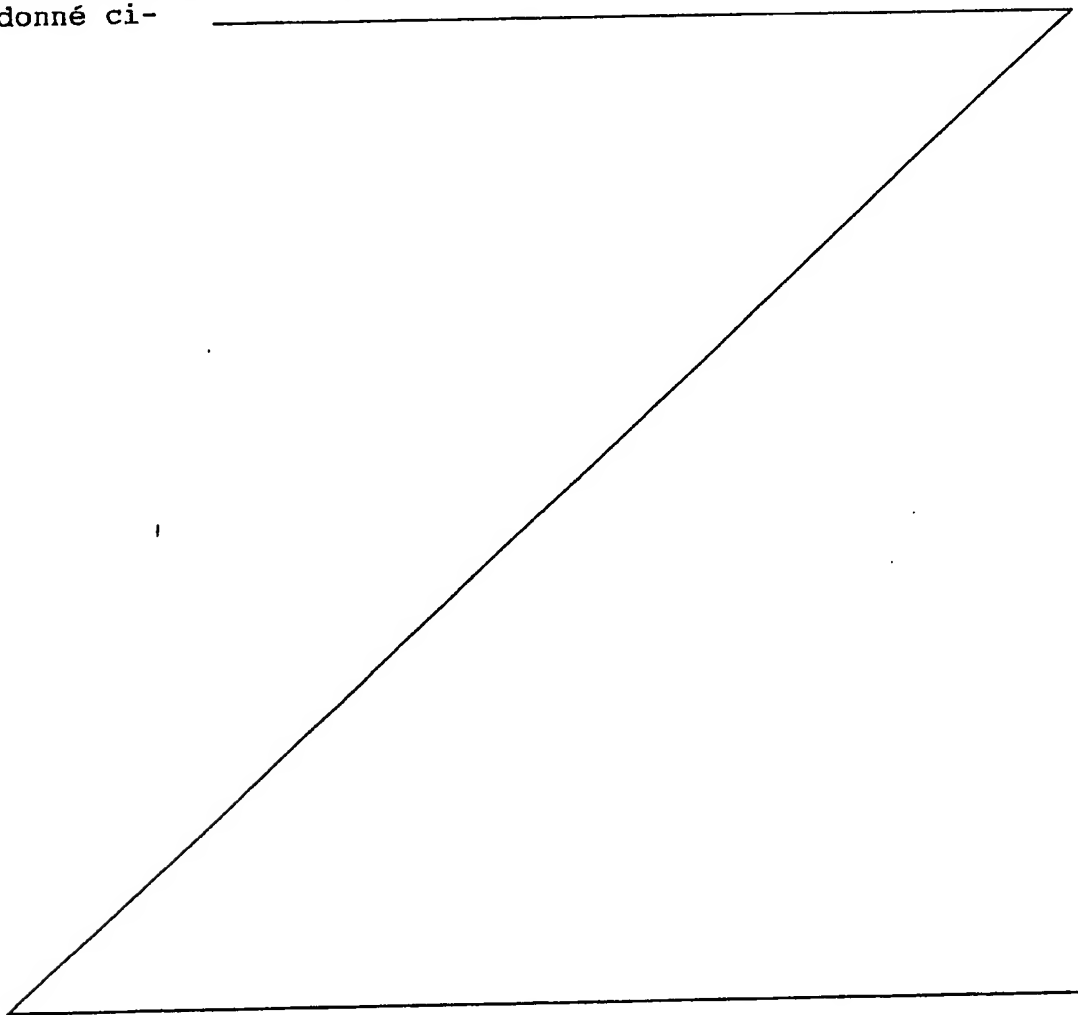
30 Le transport sous forme liquide a l'inconvénient de présenter un coût élevé de réfrigération et des dangers en cas de panne du système de refroidissement. Le transport sous forme gazeuse a l'inconvénient d'offrir une faible densité volumique, c'est-à-dire d'hydrogène par unité de volume.

Il a déjà été suggéré de stocker et transporter

l'hydrogène sous forme "solide", à savoir sous forme d'hydrures d'alliages cristallins capables de l'absorber, tels que des alliages FeTi , Mg_2Ni ou LaNi_5 .

Le stockage et le transport sous forme d'hydrures a l'avantage de ne pas nécessiter de système de refroidissement et on peut emmagasiner environ six fois plus d'hydrogène par unité de volume que par voie gazeuse.

10 En effet, ce mode de stockage a l'avantage de posséder une densité volumique d'hydrogène (nombre d'atomes d'hydrogène par unité de volume) supérieure à celle du liquide sans nécessité de coûteux systèmes de refroidissement (voir le tableau comparatif des divers modes de stockage de l'hydrogène donné ci-



dessus). Avec ces alliages, les principaux problèmes à résoudre qui ont d'ailleurs freiné leur usage jusqu'à présent, étaient:

- le problème de poids (les alliages de FeTi ou LaNi₅ étant très lourds); et

5 - surtout, la nécessité d'avoir à réactiver régulièrement les particules d'alliages pour les rendre absorbantes.

Selon la présente invention, il a été découvert que si l'on utilise une poudre nanocristalline d'un alliage capable d'absorber l'hydrogène, telle que Mg₂Ni (qui a en outre l'avantage d'être très léger par rapport à FeTi), il n'est pas nécessaire
10 de procéder à une activation de la poudre pour la rendre absorbante. Au pire, un simple traitement d'activation à basse température s'avérera suffisant. De plus, il a été découvert que la cinétique d'absorption (diffusion de l'hydrogène) est beaucoup plus rapide étant donné que l'alliage nanocristallin possède une très grande quantité de joints de grain. Il a enfin été découvert que les alliages nanocristallins
15 maintiennent leur intégrité structurale aux cycles d'absorption-désorption de l'hydrogène car la taille des cristaux est déjà inférieure à leur taille après décrépitation due à l'hydrogène.

Tout ceci rend donc les alliages nanocristallins selon l'invention tout particulièrement utiles et efficaces pour stocker et/ou transporter l'hydrogène. Ces
20 alliages ont en effet les avantages suivants par rapport aux alliages polycristallins correspondants:

- absorber l'hydrogène à des températures inférieures à 200°C sans aucune activation (à titre d'exemple, les alliages Mg₂Ni cristallins connus ne "réagissent" avec l'hydrogène qu'à des températures supérieures à 250°C, et
25 uniquement après plusieurs cycles d'activation);

- activation plus facile avant l'hydrogénation à hautes températures (supérieures à 300°C);

- cinétique d'absorption d'hydrogène beaucoup plus rapide à comparer aux alliages polycristallins correspondants;

30 - moins de décrépitation (meilleure intégrité structurale).

De façon à améliorer encore la qualité et l'efficacité des alliages nanocristallins selon l'invention, un matériau catalysant la dissociation de la molécule

d'hydrogène comme par exemple du palladium, peut être appliqué sur la surface des cristallites. Ce matériau peut être appliqué de façon extrêmement simple, en procédant à un broyage subséquent et beaucoup plus court des cristallites avec de la poudre du matériau ou métal choisi comme catalyseur. Ainsi, on peut broyer les particules d'alliages nanocristallins obtenues avec de la poudre de Pd pendant une certaine période. Ce broyage amène des "noyaux" de palladium à se déposer à même la surface des cristallites. Il est toutefois nécessaire que ce
10 broyage supplémentaire ne soit pas trop long, car on risquerait alors de générer un nouvel alliage intermétallique.

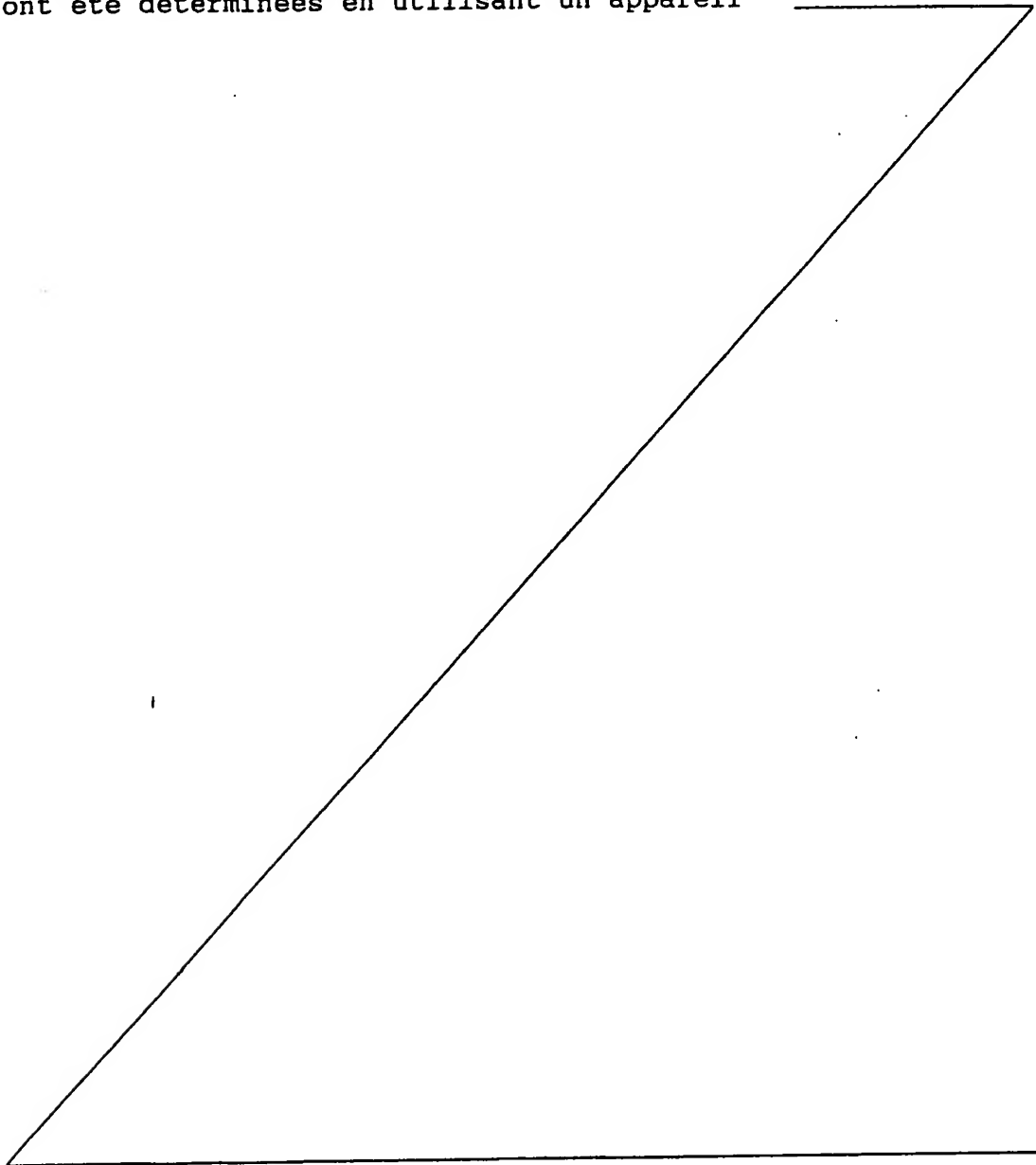
Les avantages que présente un tel dépôt à même la surface des cristallites des alliages nanocristallins selon l'invention sont illustrés sur la figure 4. Celle-ci montre que lorsque du palladium (voir courbes ▲, ■) est appliqué sur des cristallites nanocristallins de Mg_2Ni l'absorption à température et pression égales est beaucoup plus rapide. Ceci s'explique par une réduction des oxydes en surface des cristallites, qui freinent la dissociation de l'hydrogène et
20 son absorption.

Dans ce qui précède, on a parlé exclusivement d'alliages "simples". L'invention couvre toutefois aussi les alliages intermétalliques (i.e. ceux précédemment décrits) dont les cristallites incluent en outre un ou plusieurs autres métaux dont la présence n'affecte pas la structure cristalline. Ces autres métaux peuvent être choisis dans le groupe constitué par Al, Co, Fe, La, Zn, Pd et, de préférence, Cu. Un tel ajout d'un autre métal est intéressant puisque, d'une part, il peut s'effectuer en utilisant le même procédé de préparation (i.e.
30 en ajoutant une quantité adéquate de poudre de l'autre métal choisi, aux poudres de l'alliage de base). En outre, un tel ajout est intéressant dans la mesure où il permet de modifier (et donc d'ajuster à volonté) les caractéristiques d'absorption d'un alliage donné. À ce sujet, on peut se référer à la figure 5, qui montre une modification de la position du plateau des isothermes "pression/concentration d'hydrogène absorbé" dans le

12a

cas d'un alliage nanocristallin Mg_2Ni (■) et d'un alliage nanocristallin $Mg_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}$ (●).

Pour démontrer l'efficacité des alliages nanocristallins selon l'invention pour le stockage de l'hydrogène, plusieurs essais ont été effectués. Au cours de ces essais, la cinétique d'absorption et la quantité d'hydrogène absorbée par de la poudre de Mg_2Ni nanocristalline ont été déterminées en utilisant un appareil



volumétrique automatisé contrôlé par un ordinateur. La poudre était placée dans une chambre de réaction en acier inoxydable reliée à un système d'alimentation en gaz et à des capteurs de pression. La quantité d'hydrogène absorbée a correspondu au changement de pression entre la chambre de réaction et un

5 réservoir à pression fixe.

EXEMPLE 1

Une poudre nanocristalline de Mg_2Ni fabriquée par broyage tel que précédemment décrit a été purgée et chauffée à $300^{\circ}C$, ce qui est une température

10 d'hydrogénation adéquate. De l'hydrogène gazeux a alors été introduit dans la chambre sous une pression de 12 bars. Pour le premier cycle, la poudre a été hydrogénée pendant 40 min., puis plusieurs fois pendant 5 min. pour les cycles subséquents. La quantité d'hydrogène absorbée s'est avérée être égale à 3,35% en

15 poids, ce qui est de l'ordre de grandeur de la quantité d'hydrogène normalement absorbée par les alliages Mg_2Ni polycristallins classiques. Toutefois, dans le cas particulier de l'alliage nanocristallin, il n'a pas été nécessaire de procéder à une activation avant de procéder à l'hydrogénation. En outre, l'absorption s'est effectuée de façon beaucoup plus rapide. La déshydrogénation a été effectuée à la même

20 température de $300^{\circ}C$ sous une pression d'hydrogène de 1 bar pendant 10 min.

EXEMPLE 2

Une poudre de Mg_2Ni nanocristalline fabriquée par broyage a été purgée et chauffée à une température d'hydrogénation de $200^{\circ}C$. De l'hydrogène a alors été admis sous une pression de 15 bars et l'hydrogénation a été effectuée

25 pendant 60 min. La quantité d'hydrogène absorbée s'est avérée égale à 2,55% en poids.

EXEMPLE 3

Une poudre de Mg_2Ni nanocristalline fabriquée par broyage suivi d'un

30 broyage additionnel effectué avec de la poudre de palladium a été purgée de façon continue et chauffée à une température d'hydrogénation de $200^{\circ}C$. De l'hydrogène a alors été introduit sous une pression de 15 bars et la poudre a été hydrogénée

pendant 10 min. à 200°C. La quantité d'hydrogène absorbée par la poudre à 200°C sans aucune préactivation s'est avérée de l'ordre de 2,4% en poids, ce qui représente environ 68% du montant stoechiométrique dans la mesure où la formule chimique de l'hydrure est présumée être Mg_2NiH_4 . À des températures supérieures ou égales à 300°C, ce pourcentage peut être augmenté jusqu'à 72%. Pour la désorption, l'hydrogène a été extrait sous une pression de 0.3 bar pendant 1 heure.

EXEMPLE 4

Un alliage de Mg_2Ni nanocristallin fabriqué par broyage tel que précédemment décrit et dont la surface avait été modifiée avec de la poudre de palladium a été purgé pendant 5 à 15 min. à la température de la pièce. De l'hydrogène a alors été introduit sous une pression de 12 bars et la poudre a été hydrogénée pendant 17 min. à température ambiante. La quantité d'hydrogène absorbée était égale à 2% en poids. Pour la déshydrogénation qui prit environ 1 heure, la poudre a été chauffée jusqu'à 200°C et la pression d'hydrogène a été réduite à 0,3 bar.

20

25

30

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit:

1. Une poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ dans laquelle x compris entre -0,3 et +0,3, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de cristallites de taille inférieure à 100 nm et de structure cristalline capable d'absorber l'hydrogène.

10

2. La poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 1, caractérisée en ce que la taille des cristallites est inférieure à 30 nm.

3. La poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par broyage d'un alliage de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$.

20

4. La poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle est obtenue en broyant sous atmosphère inerte un mélange de poudre de Mg et de poudre de Ni en proportions adéquates pour obtenir l'alliage requis, ledit broyage permettant à la fois la préparation par voie mécanique de cristallites de $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ à partir des poudres de Mg et de Ni, et la réduction de la taille de ces cristallites à la valeur voulue.

30

5. La poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 3, caractérisée en ce que les cristallites incluent également un ou plusieurs autres métaux dont la présence n'affecte pas la structure cristalline des cristallites.

6. La poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 4, caractérisée en ce que les cristallites incluent également un ou plusieurs autres métaux dont la présence n'affecte pas la structure cristalline des cristallites.

7. La poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 5 ou 6 caractérisée en ce que les autres métaux sont choisis dans le groupe constitué par
5 Cu, Al, Co, La, Pd, Zn et Fe.
8. La poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 7, caractérisée en ce que ledit autre métal est Cu.
- 10 9. La poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 5, 6 ou 8 caractérisée en ce que les cristallites sont recouvertes de noyaux d'un matériau catalyseur de dissociation de la molécule d'hydrogène.
- 15 10. La poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit matériau catalyseur est choisi dans le groupe constitué par Pd, Pt, Ir et Rh.
11. La poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 10, caractérisée en ce que ledit matériau catalyseur est Pd.
- 20 12. La poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 4, caractérisée en ce que les cristallites sont recouvertes de noyaux d'un matériau catalyseur de dissociation de la molécule d'hydrogène.
- 25 13. La poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 12, caractérisée en ce que ledit matériau catalyseur est choisi dans le groupe constitué par Pd, Pt, Ir et Rh.
14. La poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 13,
30 caractérisée en ce que ledit matériau catalyseur est Pd.

15. Usage de la poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 5, 6, 8 et 10 à 14, pour stocker, transporter ou stocker et transporter de l'hydrogène.

16. Usage de la poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 3, pour stocker, transporter ou stocker et transporter de l'hydrogène.

10 17. Usage de la poudre de formule $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ selon la revendication 4, pour stocker, transporter ou stocker et transporter de l'hydrogène.

18. Une poudre d'un alliage de Ni avec un autre métal choisi dans le groupe constitué par Mg, La, Be et Li, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de cristallites de taille inférieure à 100 nm et dont la structure cristalline permet une absorption d'hydrogène.

20 19. La poudre d'alliage de Ni selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'autre métal est La et en ce que ladite poudre est constituée de cristallites de $LaNi_5$ de taille inférieure à 100 nm.

20. La poudre d'alliage de Ni selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'autre métal est Be.

21. La poudre d'alliage de Ni selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'autre métal est Li.

30

22. La poudre d'alliage de Ni selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, caractérisée en ce qu'elle est obtenue en broyant sous atmosphère inerte un mélange de poudre de Ni avec de la poudre de l'autre métal en proportions adéquates pour obtenir l'alliage requis, ledit broyage permettant à la fois la préparation par voie mécanique de cristallites dudit alliage à partir des poudres de Ni et l'autre métal, et la réduction de la taille de ces cristallites à la valeur voulue.

23. Usage de la poudre d'alliage de Ni selon l'une quelconque des revendications 18 à 21 pour stocker, transporter ou stocker et transporter de l'hydrogène.

5 24. Usage de la poudre d'alliage de Ni selon la revendication 22, pour stocker, transporter ou stocker et transporter de l'hydrogène.

25. Procédé de préparation d'une poudre constituée de cristallites d'un alliage de Ni avec un autre métal choisi dans le groupe constitué par Be, Li, Mg
10 et La, lesdites cristallites ayant une taille inférieure à 100 nm et une structure cristalline permettant l'absorption d'hydrogène, caractérisé en ce que l'on broie mécaniquement sous atmosphère inerte un mélange de poudre de Ni et de poudre de l'autre métal en proportions adéquates pour obtenir l'alliage requis, ledit broyage permettant à la fois la préparation par voie mécanique de cristallites de l'alliage voulu
15 à partir des poudres de Ni et de l'autre métal, et la réduction de la taille de ces cristallites à la valeur voulue.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'on utilise des poudres de Ni et Mg en proportions choisies pour produire des cristallites
20 de Mg_2Ni .

27. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'on utilise des poudres de Ni et La en proportions choisies pour produire des cristallites de $LaNi_5$.

25

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, caractérisé en ce que l'on ajoute au moins un autre métal dont la présence n'affecte pas la structure cristalline de l'alliage intermétallique obtenu.

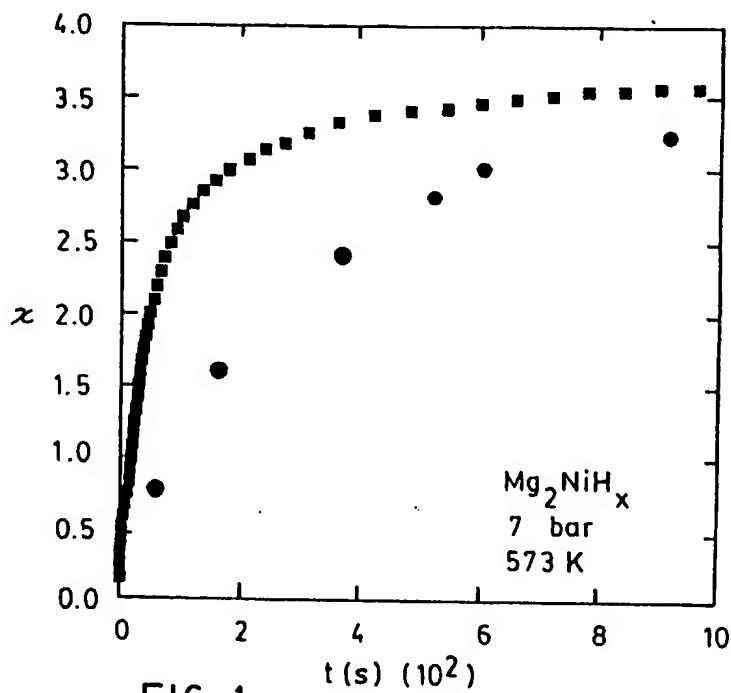
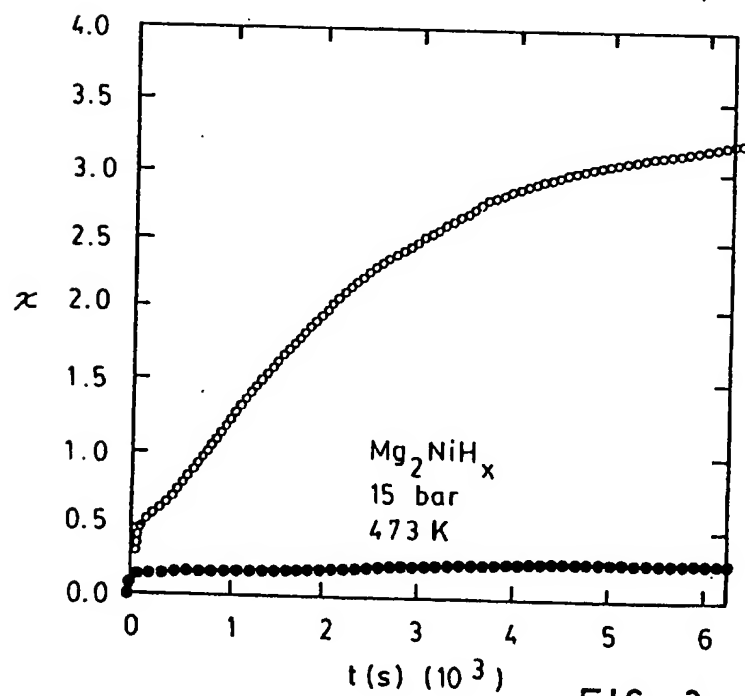
30 29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'autre métal est Cu.

30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 27 et 27, caractérisée en ce qu'une fois le broyage effectué et les cristallites obtenues, on ajoute à ceux-ci une poudre d'un matériau catalyseur de dissociation de la molécule d'hydrogène et l'on procède à un broyage additionnel plus court de façon à appliquer sur lesdits cristallites des noyaux dudit matériau catalyseur.

10 31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que ledit matériau catalyseur est choisi dans le groupe constitué par Pd, Pt, Ir et Rh.

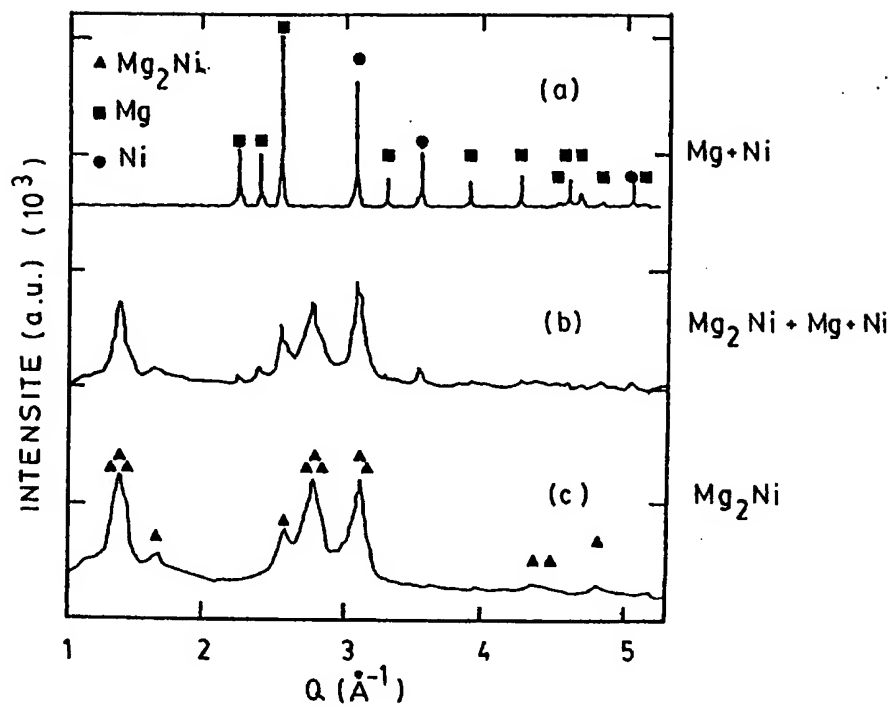
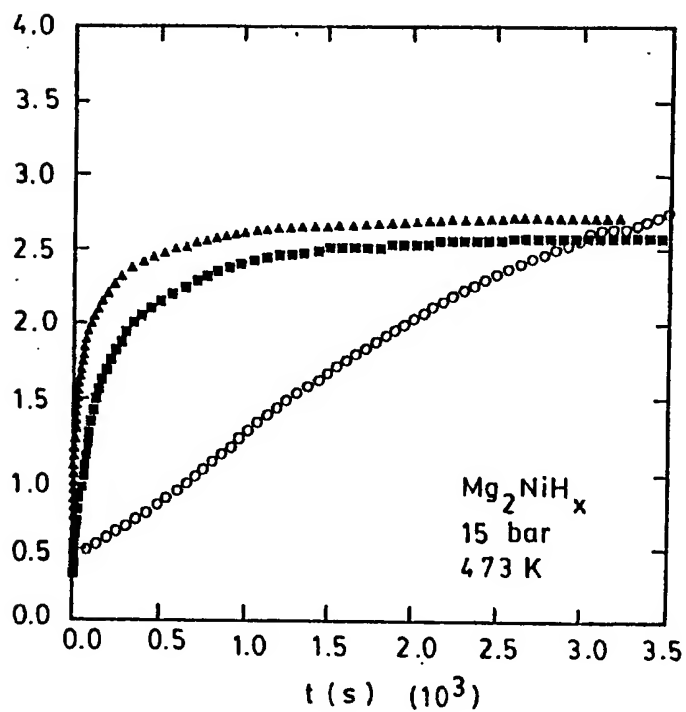
32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que ledit matériau catalyseur est Pd.

113

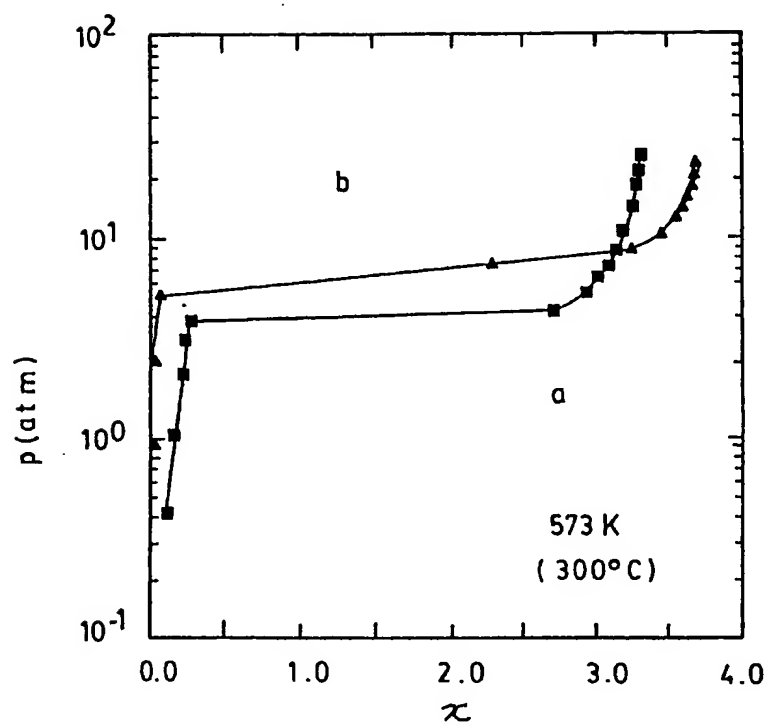
FIG. 1FIG. 2

BEST AVAILABLE COPY

2/3

FIG. 3FIG. 4

2/3

FIG. 5

PRÉCIS

- 5 L'invention vise une poudre d'un alliage de Ni avec un autre métal choisi dans le groupe constitué par Mg, La, Be et Li, laquelle se présente sous la forme d'agglomérats de cristallites de taille inférieure à 100 nm et dont la structure cristalline permet une absorption d'hydrogène. La poudre en question qui est de préférence obtenue par broyage mécanique peut être constituée de cristallites de
- 10 LaNi_5 ou de cristallites d'alliages à base de Ni et de Be ou de Li ayant une taille inférieure à 100 nm. Préférentiellement, cette poudre est constituée de cristallites de formule $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}$ (x étant compris entre -0,3 et +0,3), ces cristallites ayant une taille inférieure à 100 nm et de préférence inférieure à 30 nm. L'invention vise également
- 15 l'usage de cette poudre nanocristalline pour le stockage et/ou le transport de l'hydrogène. Il a en effet été découvert que ces poudres nanocristallines à base de nickel ne requiert aucun, sinon un simple traitement d'activation à basse température. Il a également été découvert que la cinétique d'absorption et de diffusion de l'hydrogène est beaucoup plus rapide. Ceci peut notamment s'expliquer
- 20 par le fait que la poudre nanocristalline possède une très grande quantité de joints de grain.